



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 195 11 627 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 11 627.5  
㉑ Anmeldetag: 30. 3. 95  
㉒ Offenlegungstag: 12. 10. 95

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 09 D 183/06**  
C 09 D 163/00  
C 09 D 4/00  
C 09 D 17/00  
C 08 J 7/04  
C 09 C 3/12  
G 02 B 1/10  
G 02 B 1/11  
// C09D 183/12, C08G  
77/14, 77/20, 77/24,  
77/26, 77/28, 77/46,  
59/40 (C08K 3/20,  
3:22, 3:36, 9:06) B29D  
11/00

DE 195 11 627 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

08.04.94 JP 71173/94

⑦1 Anmelder:

Nippon ARC Co., Ltd, Ichihara, Chiba, JP

⑦4 Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte BOEHMERT &  
BOEHMERT, NORDEMANND UND PARTNER, 28209  
Bremen

⑦2 Erfinder:

Kayanoki, Hisayuki, Ichihara, Chiba, JP

⑤4 Beschichtungszusammensetzung und damit beschichtete Gegenstände

⑤7 Eine Beschichtungszusammensetzung, die ein ausgehärtetes Produkt mit einem hohen Brechungsindex liefern kann, umfaßt Feinteilchen aus wenigstens einem Oxid, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Eisenoxid, Titanoxid, Ceriumoxid, Zirkoniumoxid, Antimonoxid, Zinnoxid und Mischoxiden davon besteht, eine Epoxygruppen-enthaltende Siliciumverbindung oder ein partielles Hydrolysat davon und eine organische Verbindung, die eine OH-Gruppe oder SH-Gruppe im Molekül aufweist und in ihrer Hauptkette wenigstens eine Bindungseinheit enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus -O-, -CO-O-, -S-, -CO-S- und -CS-S- besteht, zusammen mit wenigstens einer ungesättigten Gruppe, wobei die organische Verbindung in Wasser oder einem niederen Alkohol mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen löslich ist. Wenn sie auf einem Substrat mit hohem Brechungsindex ausgehärtet ist, liefert die Zusammensetzung ein ausgehärtetes Produkt, das eine sehr hohe Härte besitzt und dunkel eingefärbt werden kann, während die Entwicklung von Interferenzstreifen unterdrückt wird. Beschichtete Artikel, die beschichtete Kunststofflinsen einschließen, mit dem ausgehärteten Film der Zusammensetzung werden ebenfalls bereitgestellt.

DE 195 11 627 A 1

## Beschreibung

Diese Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammensetzung, die einen Hartüberzugsfilm mit einem hohen Brechungsindex und einer sehr hohen Härte liefern kann. Die Erfindung betrifft auch beschichtete Gegenstände, die durch Aufbringen und Aushärten der Zusammensetzung auf geeignete Substrate erhalten werden.

Kunststofflinsen, die eine Art von transparenten Formgegenständen darstellen, sind besser in der Sicherheit, in der Leichtigkeit der Verarbeitbarkeit, im modischen Design und in der Leichtigkeit als Glaslinsen. Neue Entwicklungen von Hartüberzugstechniken und Reflexionshemmungstechniken für die Linsen haben die schnelle Verbreitung der Linsen beschleunigt. Der Hartüberzugsfilm auf Siliciumdioxidbasis, der auf Kunststofflinsen aufgebracht wird, hat Aufmerksamkeit auf sich gezogen wegen seiner hohen Härte und hohen Kratzfestigkeit. Nichtsdestoweniger taucht, da Kunststofflinsen mit einem hohen Brechungsindex entwickelt worden sind und sich zu verbreiten beginnen, ein Phänomen auf, wo sich aufgrund des großen Unterschiedes im Brechungsindex und auch in der Dicke zwischen dem Hartüberzugsfilm und dem Kunststofflinsensubstrat Interferenzstreifen entwickeln.

Bei Verwendung von Metalloxiden mit hohem Brechungsindex anstelle von Siliciumdioxid, wie etwa Antimonoxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Zinnoxid und dergleichen, sind Versuche und Entwicklungen vorgenommen worden, um Überzugsfilme mit hohem Brechungsindex auf Kunststofflinsen und anderen transparenten Formgegenständen auszubilden.

Zum Beispiel stellt die japanische Patentveröffentlichung No. 63-37 142 einen Hartüberzugsfilm dar, der aus Antimonoxid und einem Epoxysilan besteht, und die japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 5-2102 stellt einen Hartüberzugsfilm dar, der aus Feinteilchen aus Titanoxid, Eisenoxid und Siliciumdioxid und einem Epoxysilan besteht. Überdies offenbart die japanische offengelegte Patentanmeldung Nr. 5-164 902 einen Hartüberzugsfilm, der aus Feinteilchen aus Titanoxid, Ceriumoxid und Siliciumdioxid, einem Epoxysilan und einer tetrafunktionalen Silanverbindung hergestellt ist.

Die existierenden Hartüberzugsfilme mit hohem Brechungsindex auf transparenten Substraten können zwar nach dem Beschichten eine geringfügige Entfärbung erfahren oder können in geringem Maße eingefärbt werden, können aber keiner dunklen Einfärbung unterzogen werden. Für dunkle Einfärbung ist es notwendig, die Härte des Hartüberzugsfilms zu senken.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, eine Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die unterdrücken kann, daß sich Interferenzstreifen bei Aufbringen auf Substrate mit einem hohen Brechungsindex entwickeln.

Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, eine Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die nach der Beschichtung insbesondere in einer dunklen Farbe eingefärbt werden kann und eine hohe Härte besitzt, wenn sie ausgehärtet ist.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, eine Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen, die einen optisch transparenten, ausgehärteten Film liefern kann.

Es ist noch eine weitere Aufgabe der Erfindung, einen beschichteten Gegenstand bereitzustellen, der dadurch erhalten wird, daß die Beschichtungszusammensetzung der vorgenannten Art auf geeignete Substrate, wie etwa Kunststofflinsen, aufgebracht wird.

Die obigen Aufgaben können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung durch eine Beschichtungszusammensetzung gelöst werden, die ein ausgehärtetes Produkt mit einem hohen Brechungsindex liefern kann, welche umfaßt:

(1) Feinteilchen aus wenigstens einem Oxid, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Siliciumdioxid, Eisenoxid, Titanoxid, Ceriumoxid, Zirkoniumoxid, Antimonoxid, Zinkoxid und Zinnoxid und Mischoxiden derselben besteht;

(2) eine Epoxygruppen-enthaltende Siliciumverbindung oder ein partielles Hydrolysat derselben;

(3) eine organische Verbindung, die eine OH-Gruppe oder SH-Gruppe im Molekül aufweist und in ihrer Hauptkette wenigstens eine Bindungseinheit aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus  $-O-$ ,  $CO-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-S-$ , und  $-CS-S-$  ausgewählt ist, zusammen mit wenigstens einer ungesättigten Gruppe, wobei die organische Verbindung in Wasser oder einem niederen Alkohol mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen löslich ist; und

(4) einen Härtungskatalysator für besagte Epoxygruppen-enthaltende Siliciumverbindung;

wobei besagte Zusammensetzung von 10 bis 70 Gew.-% an besagten Feinteilchen, von 5 bis 90 Gew.-% an besagter Epoxygruppen-enthaltende Siliciumverbindung und 1 bis 45 Gew.-% an besagter organischen Verbindung umfaßt, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in besagter Zusammensetzung.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird ein beschichteter Gegenstand zur Verfügung gestellt, der dadurch erhalten wird, daß eine Beschichtungszusammensetzung der oben angegebenen Art auf ein Substrat mit hohem Brechungsindex aufgebracht und die aufgebrachte Zusammensetzung ausgehärtet wird.

Der erste Bestandteil in der Zusammensetzung der Erfindung besteht aus Feinteilchen der oben definierten Art in der Form eines Sols, das erhalten wird, indem die Feinteilchen in einem Dispersionsmedium dispergiert werden, oder einer Mischung der Sole. Vorzugsweise sollten die Feinteilchen aus wenigstens zwei Oxiden oder Mischoxiden derselben mit Siliciumdioxid, das damit chemisch oder physikalisch verbunden ist, bestehen. Natürlich werden diese Feinteilchen in einem geeigneten Dispersionsmedium dispergiert. Die Feinteilchen der Mischmetalloxide werden verwendet, um die Eigenschaften von Feinteilchen einzelner Metalloxide zu verbessern.

Die Feinteilchen aus Mischoxiden, die Titanoxid enthalten, können zum Beispiel solche Teile aus Mischoxiden einschließen, die aus Titanoxid, Eisenoxiden, Siliciumdioxid hergestellt sind, oder solchen Teilchen aus Mischoxiden, die aus Titanoxid, Ceriumoxid und Siliciumdioxid hergestellt worden sind. Es ist bekannt, daß Feinteilchen

aus Titanoxid relativ schlecht in der Witterungsbeständigkeit sind. Es ist berichtet worden, daß bei Titanoxid, wenn es als ein Film ausgebildet ist, Probleme mit der Witterungsbeständigkeit auftreten. Da Eisenoxid oder Ceriumoxid einen Absorptionswellenlängenbereich besitzen, der länger ist als bei Titanoxid, ist die Witterungsbeständigkeit vergrößert. Es ist akzeptiert worden, daß Siliciumdioxid dazu dient, die Feinteilchen des Mischoxids zu stabilisieren.

Wenn zum Beispiel das Mischoxid, das  $\text{TiO}_2$  enthält, aus Eisenoxid, Titanoxid und Siliciumdioxid besteht, sollte ein Gewichtsverhältnis von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  im Bereich von 0,005 bis 1,0 : 1 bevorzugt sein, wobei das Eisenoxid als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das Titanoxid als  $\text{TiO}_2$  und das Siliciumdioxid als  $\text{SiO}_2$  berechnet wird. Wenn das Verhältnis nicht niedriger ist als 0,005, wird die Witterungsbeständigkeit des resultierenden Films signifikant verbessert. Wenn das Verhältnis jedoch 1,0 übersteigt, erleidet der resultierende Film eine Gelbfärbung mit einer damit einhergehenden Abnahme der Transparenz.

Überdies sollte das Gewichtsverhältnis von  $\text{SiO}_2$  und  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$  im Bereich von 0,001 bis 1 : 1 liegen. Wenn das Gewichtsverhältnis nicht geringer ist als 0,001, ist die Dispersionsstabilität des Sols verbessert. Wenn das Gewichtsverhältnis 1,0 übersteigt, ist die Wirkung einer Erhöhung des Brechungsindex verringert.

Alternativ ist bevorzugt, wenn die Mischmetalloxide zum Beispiel aus Ceriumoxid, Titanoxid und Siliciumdioxid hergestellt sind, daß, wenn das Ceriumoxid als  $\text{CeO}_2$ , das Titanoxid als  $\text{TiO}_2$  und das Siliciumdioxid als  $\text{SiO}_2$  berechnet wird, das Gewichtsverhältnis von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  im Bereich von 0,1 bis 1,0 : 1 und das Gewichtsverhältnis von  $\text{SiO}_2$  und  $(\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2)$  im Bereich von 0,05 bis 0,5 : 1 liegt. Wenn das Gewichtsverhältnis von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  nicht geringer als 0,1 ist, ist die Witterungsbeständigkeit des resultierenden Films verbessert. Wenn jedoch das Verhältnis 1,0 übersteigt, leidet der Film an einem zunehmenden Grad an Gelbfärbung. Wenn das Gewichtsverhältnis von  $\text{SiO}_2$  und  $(\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2)$  überdies nicht geringer als 0,05 ist, ist die Dispersionsstabilität des resultierenden Sols verbessert. Wenn das Verhältnis 0,5 übersteigt, sinkt die Dispersionsstabilität von  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  in unerwünschtem Maße.

Die Oxide, Mischungen und Mischoxide sollten vorzugsweise in der Form von Feinteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 100 nm vorliegen. Die Teilchen, die eine mittlere Größe von kleiner als 1 nm besitzen, können in der Praxis nicht verarbeitet werden. Auf der anderen Seite werden Teilchen mit einer mittleren Größe, die 100 nm übersteigt, zu einer Abnahme in der Transparenz des resultierenden Films führen.

Die Oxide, Mischungen und Mischoxide können einer Oberflächenmodifikation mit siliciumorganischen Verbindungen unterzogen werden. Die an der Oberfläche modifizierten Teilchen sind in ihrer Reaktivität mit und Affinität für das Matrixharz und auch in ihrer Affinität für Lösungsmittel oder Dispersionsmedien verbessert.

Die siliciumorganischen Verbindungen, die für den obigen Zweck verwendet werden, schließen zum Beispiel monofunktionale Silane der Formel  $\text{R}_3\text{SiX}$  ein, worin jedes R eine organische Gruppe mit einer Alkylgruppe, einer Phenylgruppe, einer Vinylgruppe, einer Methacryloxygruppe, einer Mercaptogruppe, einer Aminogruppe oder einer Epoxygruppe darstellt und X eine hydrolysierbare Gruppe darstellt. Spezifische Beispiele schließen Trimethylmethoxysilan, Triethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Triethylethoxysilan, Triphenylmethoxysilan, Diphenylmethylethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltrimethylethoxysilan, Vinyltrimethylmethoxysilan, Vinyltrimethylethoxysilan,  $\gamma$ -Acryloxypropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyldimethylethoxysilan, N- $\beta$ -(Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyldimethylethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyldimethoxyethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethylmethoxysilan und dergleichen ein.

Alternativ können bifunktionale Silane der Formel  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  verwendet werden, worin jedes R und jedes X dieselben Bedeutungen besitzt, wie oben definiert. Spezifische Beispiele schließen Dimethyldimethoxysilan, Diethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyldimethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Acryloxypropyldimethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyldimethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyldimethyldiethoxysilan, N- $\beta$ -(Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyldimethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyldimethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyldimethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyldimethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyldimethyldiethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethylmethyldimethoxysilan und dergleichen ein.

In einer weiteren Alternative können trifunktionale Silane der Formel  $\text{RSiX}_3$  verwendet werden, worin jedes R und jedes X dieselben Bedeutungen hat, wie oben definiert. Spezifische Beispiele schließen Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl( $\beta$ -methoxyethoxy)silan,  $\gamma$ -Acryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltriethoxysilan, N- $\beta$ -(Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan,  $\beta$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan und dergleichen ein.

In einer weiteren Alternative können tetrafunktionale Silane der Formel  $\text{SiX}_4$  verwendet werden, worin X dieselbe Bedeutung hat, wie oben definiert. Spezifische Beispiele schließen Tetraethylorthosilicat, Tetramethylorthosilicat und dergleichen ein.

Die Oberflächenmodifikation des ersten Bestandteils mit einer siliciumorganischen Verbindung kann ohne Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppe oder Gruppen der siliciumorganischen Verbindung bewirkt werden oder nach Hydrolyse der Gruppe oder Gruppen.

Die siliciumorganische Verbindung wird in Mengen zugegeben, die von der Menge der Hydroxylgruppe abhängen, die in der Oberfläche des Oxids oder Mischoxids vorhanden ist. Die Menge liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01- bis 0,15-mal das Gewicht der Feinteilchen des ersten Bestandteils.

Das Dispersionsmedium für den ersten Bestandteil kann Wasser, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlen-

wasserstoffe, Ester, Ketone, Alkohole, Cellosolves (d. h. Ethylenglykolmonoalkylether), Amine, organische Carbonsäuren und dergleichen sein. Diese Medien werden einzeln oder in Kombination verwendet.

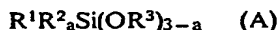
Beispiele für das Medium schließen Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol, n-Butanol, 2-Butanol, Methylcellosolve (Ethylenglykolmonomethylether), Ethylcellosolve (Ethylenglykolmonoethylether), Propylcellosolve (Ethylenglykolmonopropylether), Butylcellosolve (Ethylenglykolmonobutylether), Ethylenglykol, Methylacetat, Ethylacetat, Diethylether, Tetrahydrofuran, Azeton, Xylol, N,N-Dimethylformamid, Methylethylketon, Dichlorethan, Toluol und dergleichen ein.

Das Dispersionssol des ersten Bestandteils kann kommerziell erhältlich sein unter den Bezeichnungen Optolake 1130 F-2(A-8) von Catalysts & Chemicals Co., Ltd. of Japan (Eisenoxid-Titanoxid-Siliciumdioxid-Mischteilchen mit einer Größe von 10 nm und Zusammensetzungsverhältnissen von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  von 80 : 0,7 : 19,3, Feststoffgehalt 30%, Dispersion in Methanol) und dergleichen.

Die Feinteilchen des ersten Bestandteils werden verwendet, um den Brechungsindex des Überzugsfilms zu erhöhen. Es ist bekannt, daß, wenn der Brechungsindex des Films in einem Bereich von  $\pm 0,03$ , vorzugsweise  $\pm 0,020$ , desjenigen eines zu beschichtenden Substrats liegt, die Entwicklung von Interferenzstreifen unterdrückt werden kann. Die Menge des Feinteilchen-Sols sollte daher in geeigneter Weise in Abhängigkeit vom Brechungsindex eines zu beschichtenden transparenten Substrats eingestellt werden. Die Menge des Feinteilchen-Sols kann auch im Hinblick auf eine Verbesserung bei anderen Filmeigenschaften beschränkt sein.

Die Feinteilchen des ersten Bestandteils werden in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in der Beschichtungszusammensetzung, verwendet. Wenn die Menge geringer ist als 10 Gew.-% der Gesamtfeststoffe, kann der Brechungsindex nicht signifikant steigen. Oberhalb von 70 Gew.-% kann der resultierende Film an Ribbildung leiden.

Die Epoxygruppen-enhaltende Siliciumverbindung oder ihr partielles Hydrolysat, die (das) als der zweite Bestandteil in der Zusammensetzung der Erfindung verwendet wird, ist eine, die folgende allgemeine Formel (A) besitzt, oder ein partielles Hydrolysat derselben,



worin  $\text{R}^1$  eine Epoxygruppen-enhaltende Gruppe mit von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine halogenierte Alkylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine halogenierte Arylgruppe darstellt,  $\text{R}^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, eine Acylgruppe oder eine Alkylacylgruppe, jeweils mit von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt und a der Wert 0, 1 oder 2 annimmt.

Beispiele für die Epoxygruppen-enhaltende Siliciumverbindung der allgemeinen Formel (A) schließen  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan,  $\beta$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan,  $\beta$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -( $\beta$ -Glycidoxyethoxy)propyltrimethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropylphenyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropylphenyldiethoxysilan und dergleichen ein.

Der zweite Bestandteil der Erfindung wird in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 85 Gew.-% verwendet, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in der Beschichtungszusammensetzung. Wenn die Menge geringer ist als 5 Gew.-% der Gesamtfeststoffe, sind die Entfärbereigenschaften des Films niedriger. Andererseits ist, wenn die Menge 90 Gew.-% übersteigt, die Menge des Feinteilchen-Sols entsprechend verringert, wodurch der Brechungsindex nicht so erhöht werden kann, wie gewünscht.

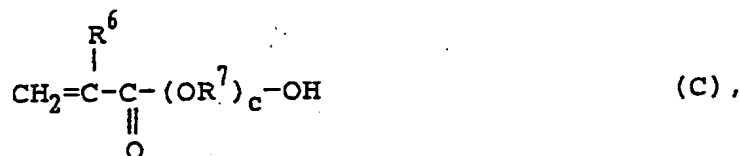
Der dritte Bestandteil der Erfindung sollte eine Verbindung sein, die eine OH-Gruppe oder SH-Gruppe im Molekül aufweist und in der Hauptkette des Moleküls wenigstens eine funktionale Gruppe besitzt, die ausgewählt ist aus  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-\text{S}-$  und  $-\text{CS}-\text{S}-$  und die in Wasser oder einem niederen Alkohol mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen löslich ist. Die Verbindung besitzt die folgende allgemeine Formel (B)



worin  $\text{R}^4$  eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit wenigstens einer ungesättigten Gruppe darstellt, die ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom enthalten kann,  $\text{R}^5$  eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen darstellt, die ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom enthalten kann,  $\text{X}$   $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-\text{S}-$  und  $-\text{CS}-\text{S}-$  darstellt und Y ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellt.

Beispiele für die Verbindung der Formel (B) schließen Polyethylenglykolmonomethacrylat, Poly(butan-1,3-diol)monoacrylat, Poly(butan-1,3-diol)monomethacrylat, 1,4-Butandiolmonovinylether, 1,6-Hexandithiolmonoacrylat, Di(acryloxyethyl)hydroxyethylamin, 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylat, Pentaerythrittriacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 3-Acryloyloxyglycerinmonomethacrylat, 2-Hydroxy-1,3-dimethacryloxypropan und dergleichen ein.

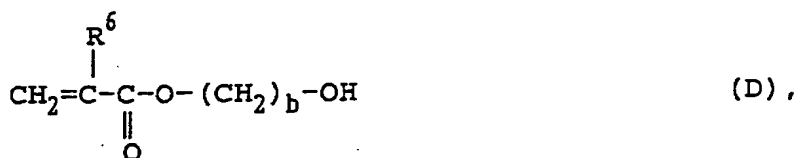
Bevorzugte Verbindungen des dritten Bestandteiles der Erfindung sind diejenigen Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln (C) bis (F):



worin  $\text{R}^6$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,  $\text{R} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  darstellt und  $c$  eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist.

Spezifische Beispiele für die Verbindung der Formel (C) schließen Diethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Polyethylenglykolmonoacrylat, Tripropylenglykolmonoacrylat, Polypropylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Polyethylenglykolmonomethacrylat, Tripropylenglykolmonomethacrylat, Polypropylenglykolmonomethacrylat und dergleichen ein.

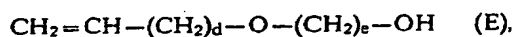
Die allgemeine Formel (D) ist unten dargestellt:



worin  $\text{R}^6$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt und  $b$  eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, vorzugsweise von 4 bis 6.

Spezifische Beispiele für die Verbindung der Formel (D) schließen 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxyethylmethacrylat und dergleichen ein.

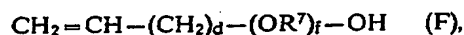
Die allgemeine Formel (E) ist unten dargestellt:



worin  $d$  den Wert 0 oder 1 annimmt und  $e$  eine ganze Zahl von 4 bis 120 ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (E) schließen zum Beispiel 4-Hydroxybutylallylether, 4-Hydroxybutylvinylether und dergleichen ein.

Die allgemeine Formel (F) ist wie folgt

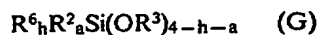


worin  $\text{R}^7 - \text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$  darstellt,  $d$  den Wert 0 oder 1 annimmt und  $f$  eine ganze Zahl von 2 bis 9 ist.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (F) schließen zum Beispiel Diethylenglykolmonoallylether, Triethylenglykolmonovinylether und dergleichen ein.

Der dritte Bestandteil wird in einer Menge von 1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 30 Gew.-%, verwendet, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in der Beschichtungszusammensetzung. Wenn die Menge dieses dritten Bestandteils geringer ist als 1 Gew.-% in der Zusammensetzung, ist das Einfärben mit einer dunklen Farbe nicht möglich. Andererseits sinkt, wenn die Menge 45 Gew.-% übersteigt, die Härte des resultierenden Films.

Die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung kann außerdem, abgesehen von dem ersten, zweiten und dritten Bestandteil, eine siliciumorganische Verbindung der folgenden allgemeinen Formel (G), oder ihr partielles Hydrolysat, als einen vierten Bestandteil enthalten



worin  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  jeweils dieselben Bedeutungen haben, wie in bezug auf die allgemeine Formel (A) definiert,  $\text{R}^6$  eine Alkylgruppe oder halogenierte Alkylgruppe mit von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe oder halogenierte Arylgruppe mit von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Methacryloxyalkylgruppe mit von 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Ureidoalkylengruppe, aromatische Ureidoalkylengruppe, halogenierte aromatische Alkylengruppe oder Mercaptoalkylengruppe mit jeweils von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt,  $a$  den Wert 0, 1 oder 2 annimmt und  $h$  den Wert 0, 1, 2 oder 3 annimmt.

Der Zusatz der Verbindung der allgemeinen Formel (G) führt zu einem Überzugsfilm, der in seiner Adhäsion an einem reflexionshemmenden Film verbessert ist, der auf dem Überzugsfilm ausgebildet werden wird, und auch eine erhöhte Härte aufweist. Zusätzlich kann der Brechungsindex des Überzugsfilms durch Einstellen der Menge der Verbindung der Formel (G) in geeigneter Weise eingestellt werden.

Spezifische Beispiele für die siliciumorganische Verbindung schließen Trimethylmethoxysilan, Triethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Triethylethoxysilan, Triphenylmethoxysilan, Diphenylmethylethoxysilan, Phenyltrimethylmethoxysilan, Phenylmethylethoxysilan, Vinyltrimethylmethoxysilan, Vinylmethylethoxysilan, Vinyl( $\beta$ -methoxyethoxy)silan,  $\gamma$ -Acryloxypropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyldimethylethoxysilan, N- $\beta$ -(Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyldimethylethox-

ysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyldimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyldimethoxyethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethylmethoxysilan, Dimethylmethoxysilan, Diethylmethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diethyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Acryloxypropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyldimethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, N- $\beta$ -(Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropylmethoxydiethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethylmethyldimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl( $\beta$ -methoxyethoxy)silan,  $\gamma$ -Acryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltriethoxysilan, N- $\beta$ -(Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,  $\beta$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan,  $\beta$ -Glycidoxypropyltriethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan, Tetraethylorthosilicat, Tetramethylorthosilicat und dergleichen ein.

Der vierte Bestandteil wird der Überzugszusammensetzung in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in der Beschichtungszusammensetzung, zugegeben. Wenn der vierte Bestandteil in einer Menge verwendet wird, die 60 Gew.-% der Gesamtfeststoffe übersteigt, wird es schwierig, einen hohen Brechungsindex zu erreichen, wie gewünscht.

Die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung sollte vorzugsweise einen Härtungskatalysator für die Beschichtungszusammensetzung umfassen. Solche Katalysatoren schließen zum Beispiel Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze von Carbonsäuren, wie etwa Natriumacetat, Ammoniumacetat und dergleichen, Metallsalze und Ammoniumsalze von Acetylaceton, wie etwa Acetylaceton-Aluminiumsalz, Acetylaceton-Zirkoniumsalz, Acetylaceton-Ammoniumsalz und dergleichen, primäre bis tertiäre Amine, wie etwa Butylamin, Hydroxyethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylphenylamin, Polyalkylenamine und dergleichen, Metallsalze und Ammoniumsalze von Perchlorsäure, wie etwa Magnesiumperchlorat, Ammoniumperchlorat und dergleichen, Metallsalze von Ethylacetoacetat, Metallsalze, die mit Acetylaceton und Ethylacetoacetat koordiniert sind, metallorganische Salze, wie etwa Zinknaphthenat, Zinnoctylat und dergleichen, und Lewis-säuren, wie etwa  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und dergleichen, ein.

Die obengenannte Verbindung kann in Kombination mit organischen Mercaptanen oder Mercaptoalkylensilanen als ein Härtungskatalysator für die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung verwendet werden. Der Härtungskatalysator kann zu dem Zeitpunkt der Herstellung der Zusammensetzung oder unmittelbar vor Aufbringen der Beschichtung zugegeben werden. Die Wahl des Zeitpunktes, wann der Härtungskatalysator zugegeben wird, kann fakultativ bestimmt werden, wie gewünscht.

Der Härtungskatalysator wird im allgemeinen zur Beschichtungszusammensetzung in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe der Zusammensetzung, zugegeben.

Das Dispersionsmedium, das in der Beschichtungszusammensetzung der Erfindung verwendet wird, können Alkohole, Ether, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone sein. Beispiele für das Medium schließen Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol, n-Butanol, 2-Butanol, Methylcellosolve, Ethylcellosolve, Propylcellosolve, Butylcellosolve, Ethylenglykol, Methylacetat, Ethylacetat, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Xylol, N,N-Dimethylformamid, Methylethylketon, Dichlorethan, Toluol und dergleichen ein.

Das Dispersionsmedium wird in einer Menge von 100 bis 800 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe der Zusammensetzung, verwendet. Wenn die Menge des Dispersionsmediums geringer als 100 Gew.-% ist, wird die Dicke des resultierenden Films groß, mit der Tendenz, daß sie an Rißbildung leidet. Auf der anderen Seite neigt der resultierende Film, wenn die Menge 80 Gew.-% übersteigt, zum Dünnwerden, was zu ungenügender Härte führt. Natürlich kann das Dispersionsmedium als ein Dispersionsmedium für den ersten Bestandteil verwendet werden.

Um die Fließfähigkeit der Beschichtungszusammensetzung zum Zeitpunkt des Aufbringens der Beschichtung zu verbessern, kann die Beschichtungszusammensetzung der Erfindung außerdem ein Egalisiermittel umfassen. Beispiele für das Egalisiermittel schließen Copolymere von Polyoxalkylenen und Polydimethylsiloxanen, Copolymere von Polyoxalkylenen und Fluorkohlenwasserstoffen und dergleichen ein. Das Additiv wird der Beschichtungszusammensetzung in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung zugesetzt.

Daneben können der Zusammensetzung, falls erforderlich, Antioxidationsmittel, Witterungsstabilisatoren, Farbstoffe und/oder antistatische Mittel zugesetzt werden.

Die Beschichtungszusammensetzung kann auf Substrate mit verschiedenen Verfahren aufgebracht werden, einschließlich einem Tauchverfahren, einem Fließbeschichtungsverfahren, einem Schleuderverfahren, einem Sprühverfahren und dergleichen. Die so aufgetragene Beschichtungszusammensetzung wird thermisch unter Bedingungen von 50 bis 130°C für 1 bis 10 Stunden behandelt, in Abhängigkeit von der Wärmebeständigkeit des zu beschichtenden Substrates variieren kann.

Der Hartüberzugsfilm sollte vorzugsweise eine Trockendicke von 0,2 bis 10  $\mu\text{m}$  besitzen und sollte vorzugsweise so eingestellt werden, daß er einen Brechungsindex von 1,48 bis 1,70 aufweist, obgleich dies von der Art des Substrats und dem Endgebrauchszweck abhängt. Wenn die Trockendicke des Hartüberzugsfilms geringer als 0,2  $\mu\text{m}$  ist, ist die Härte des Films ungenügend. Auf der anderen Seite leidet der resultierende Film, wenn die Trockendicke 10  $\mu\text{m}$  übersteigt an Rißbildung.

Das Substrat, auf die die Beschichtungszusammensetzung aufgebracht wird, sollte aus Harzen hergestellt werden, deren Brechungsindex nicht kleiner als 1,50 ist, und kann in Form von Kunststofflinsen für Brillen, optischen Bauteilen, einschließlich Glasartikeln, Folien, Formteilen und dergleichen, vorliegen.

Transparente Substrate mit einem Brechungsindex von nicht weniger als 1,50 schließen zum Beispiel diejenigen ein, die aus Polycarbonaten hergestellt sind, die einen Brechungsindex von 1,50 aufweisen. Überdies ist eine

Anzahl von Harzen in vielen Patentveröffentlichungen und offengelegten Anmeldungen zur Verwendung als Kunststofflinsen für Brillen vorgeschlagen worden, einschließlich denjenigen Linsen, die aus Polyurethanharzen, Methacrylpolymeren, Acrylpolymeren und Kombinationen derselben hergestellt sind. Zum Beispiel sind Linsen, die aus Urethanharzen hergestellt sind, solche, die durch thermisches Aushärten der Monomere MR-6, modifiziertes MR-6 und MR-7 erhalten werden, die kommerziell erhältlich sind von Mitsui Toatsu Chemicals Inc. Linsen, die aus Methacrylpolymeren hergestellt sind, sind diejenigen, die durch radikalische Polymerisation von TS-26-Monomer erhalten werden, das kommerziell erhältlich ist von Tokuyama Co., Ltd. In ähnlicher Weise sind Linsen, die durch die Verwendung von Urethanreaktion und Vinylpolymerisation erhalten sind, diejenigen, die durch Polymerisieren von ML-3-Monomer erhalten werden, das kommerziell erhältlich ist von Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.

Durch Vorsehen eines einschichtigen oder mehrschichtigen, die Reflexion hemmenden Films, der aus einem anorganischen Material auf einem Hartüberzugsfilm hergestellt wird, kann die Reflexion mit verbesserter optischer Durchlässigkeit und auch bei verbesserter Witterungsbeständigkeit verringert werden.

Beispiele für das anorganische Material schließen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und dergleichen ein. Diese Materialien werden einer Vakuumabscheidung unterzogen, um einen dünnen Film auf einem Substrat zu bilden.

Um die Adhäsion des Hartüberzugsfilms zu verbessern, sollten die Linsen oder andere Substrate vorzugsweise einer Vorbehandlung unterzogen werden, wie etwa einer Alkalibehandlung, einer Säurebehandlung, einer Plasmabehandlung, einer Coronabehandlung, einer Flammbehandlung und dergleichen.

Der durch Aufbringen einer Beschichtungszusammensetzung der Erfindung auf ein Substrat mit hohem Brechungsindex und Aushärten desselben erhaltene Film hat eine hohe Kratz- und Abriebfestigkeit und kann die Entwicklung von Interferenzstreifen unterdrücken. Zusätzlich kann der Film in dunkler Farbe eingefärbt werden. Dies beruht darauf, daß der dritte Bestandteil als Seitengruppen dem Kondensat einer siliciumorganischen Verbindung reagiert, so daß die OH-Gruppen des dritten Bestandteils lokal vom Kondensat auftreten, wodurch das Einfangen eines Farbstoffes oder Durchgangskanäle für den Farbstoff gewährleistet werden. Dies führt nicht nur zu einer hohen Kratz- und Abriebfestigkeit, sondern auch zur Möglichkeit der Einfärbung mit dunkler Farbe.

Im Gegensatz dazu machen bekannte Beschichtungszusammensetzungen üblicherweise Gebrauch von einfärbbaren organischen Bestandteilen als einem Vernetzungsmittel. Der resultierende Film ist relativ weniger fest im Vergleich mit einem Film aus einer siliciumorganischen Verbindung wie bei der vorliegenden Erfindung.

Die vorliegende Erfindung wird mit Hilfe der Beispiele genauer beschrieben, wobei die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

#### Beispiel 1

303 g eines Mischmetalloxid-Sols, hergestellt aus  $\text{TiO}_2$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  (mit einem Feststoffgehalt von 30% in Form eines Dispersionssols in Methanol, kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Optolake 1130 F-2(A-8) von Catalyst & Chemical Co., Ltd.), wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben. 170 g destilliertes Wasser wurden zu dem Sol unter Rühren zugegeben, gefolgt von allmählicher Zugabe von 191 g von  $\gamma$ -Glycidioxypropyltrimethoxysilan und 69 g Methyltrimethoxysilan. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 220 g Isopropylalkohol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 40 g Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der  $\text{R}^6$  eine Methylgruppe,  $\text{R}^7$   $\text{CH}_2\text{CH}_2$  und c 4 ist (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Blenmor PE-200 von Nippon Oil and Fats Co., Ltd.). Außerdem wurden 3 g Ammoniumperchlorat, das als Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g oberflächenaktive Substanz auf Silikonbasis (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung L-7001 von Nippon Unicar Co., Ltd.), das als ein Verlaufmittel verwendet wurde, zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde aufgebracht auf eine Kunststofflinse (eine Linse, die durch thermisches Polymerisieren eines Monomers erhalten wurde, der kommerziell erhältlich ist unter der Bezeichnung MR-6 von Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) mit einem Brechungsindex von 1,594 und hergestellt aus einem Urethanharz, gefolgt von thermischem Aushärten bei  $120^\circ\text{C}$  für 1 Stunde. Der resultierende Film war farblos und transparent in der Ansicht. Die Adhäsion wurde mit 100/100 bewertet, bestimmt mit dem Gitterschnitt-Test. Der ausgehärtete Film besaß einen Brechungsindex von 1,58 und stand im wesentlichen unauffällig in bezug auf Interferenzstreifen. Die Filmdicke betrug 1,5 bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  mit einer SW-Härte von 4. Wenn der Film für 5 Minuten einer Einfärbung unterzogen wurde, war die Durchlässigkeit auf 32% verringert.

#### Beispiel 2

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Mischmetalloxid-Sol, das aus  $\text{TiO}_2$ — $\text{Te}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  hergestellt worden war, durch ein Mischmetalloxid-Sol ersetzt wurde, das aus  $\text{TiO}_2$ — $\text{CeO}_2$ — $\text{SiO}_2$  hergestellt wurde (mit einem Feststoffgehalt von 30% in Form eines Dispersionssols in Methanol, kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Optolake 1130A(A-8) von Catalyst & Chemical Co., Ltd.). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 3

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Mischmetalloxid-Sol, das aus  $\text{TiO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  hergestellt worden war, ersetzt wurde durch ein Mischmetalloxid-Sol, das aus  $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$  hergestellt wurde (mit einem Feststoffgehalt von 30% in Form eines Dispersionssols in Methanol, kommerziell erhältlich von Catalyst & Chemical Co., Ltd., mit einem Wert für  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2=85/15$ ). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 4

455 g eines Mischmetalloxid-Sols, das aus  $\text{TiO}_2\text{—CeO}_2$  hergestellt wurde (mit einem Feststoffgehalt von 20% in Form eines Dispersionssols in Methanol, kommerziell erhältlich von Catalyst & Chemical Co. Ltd., mit einem Wert für  $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2=8/2$ ), wurde ausgewogen in einen Kolben gegeben. 142 g destilliertes Wasser wurden unter Rühren zum Sol zugegeben, gefolgt von allmählicher Zugabe von 191 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan und 69 g Methyltrimethoxysilan. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 100 g Isopropylalkohol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 40 g Blenmor PE-200. Außerdem wurden 3 g Ammoniumperchlorat, das als Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L-7001 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 5

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Mischmetalloxid-Sol, das aus  $\text{TiO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  hergestellt worden war, durch ein Metalloxid-Sol ersetzt wurde, das aus  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  hergestellt wurde (mit einem Feststoffgehalt von 30% in Form eines Dispersionssols in Methanol, kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Sancelloid AMT-130 von Nissan Chemical Industries, Ltd.). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 6

467 g Metalloxid-Sol, das aus  $\text{CeO}_2$  hergestellt wurde (mit einem Feststoffgehalt von 15% in Form eines wäßrigen Dispersionssols, kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Needral U-15 von Taki Chemical Co., Ltd.) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben. 184 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan wurden nach und nach zum Sol zugegeben und hydrolysiert. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für eine weitere Stunde gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 316 g Isopropylalkohol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 30 g Blenmor PE-200. Außerdem wurden 3 g Ammoniumperchlorat, das als Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L-7001 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 7

303 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 170 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 239 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 241 g Methanol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 40 g Blenmor PE200. Dann wurden 15 g eines modifizierten Produktes eines Acetylaceton-Metallsalzes (Acetope Al(MX), kommerziell erhältlich von Hope Pharmaceutical Co., Ltd.), das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g einer oberflächenaktiven Substanz auf Silikonbasis, das als ein Verlaufmittel verwendet wurde (PA-32, kommerziell erhältlich von Dow-Coning of Asia), als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 8

340 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 122 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 134 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan und 128 g Methyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 229 g Ethanol zugegeben, gefolgt von einer weiteren Zugabe von 40 g Blenmor PE200. Dann wurden 3 g Ammoniumperchlorat, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L-7001 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die



resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 9

5

312 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 83 g  $\gamma$ -Glycidoxypentyltrimethoxysilan und 178 g Methyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

10

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 234 g Ethanol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 60 g Blenmor PE200. Dann wurden 9 g Acetylaceton-Aluminiumsalz, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g einer oberflächenaktiven Substanz auf Silikonbasis, das als ein Verlaufsmittel verwendet wurde (PA-57, kommerziell erhältlich von Dow-Coning of Asia), als ein Verlaufsmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

15

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 10

20

310 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 189 g  $\gamma$ -Glycidoxypentyltrimethoxysilan, 34 g Methyltrimethoxysilan und 27 g Dimethyldimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

25

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 277 g Methanol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 30 g Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen Formel (C), in der R<sup>6</sup> eine Methylgruppe, R<sup>7</sup> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und c 2 ist (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Blenmor PE90 von Nippon Oil and Fats Co., Ltd.). Dann wurden 9 g Acetylaceton-Aluminiumsalz, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L7001 als ein Verlaufsmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

30

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 11

35

310 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurde. 212 g  $\gamma$ -Glycidoxypentyltrimethoxysilan und 58 g Tetraethylorthosilicat wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

40

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 257 g Methanol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 3 g Blenmor PE200. Dann wurden 9 g Acetylaceton-Aluminiumsalz, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g PA-32 als ein Verlaufsmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Beispiel 1 dargestellt.

45

#### Beispiel 12

247 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 150 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 210 g  $\gamma$ -Glycidoxypentyltrimethoxysilan und 57 g Phenyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

50

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 303 g Methanol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 20 g Blenmor PE200. Dann wurden 15 g Acetope A1(MX), das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L-7001 als ein Verlaufsmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

55

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

60

#### Beispiel 13

310 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 211 g  $\gamma$ -Glycidoxypentyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

65

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 326 g Ethanol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 20 g Blenmor PE90. Dann wurden 9 g Acetylaceton-Aluminiumsalz, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g PA-57 als ein Verlaufsmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde.

Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 14

310 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 169 g  $\gamma$ -Glycidoxypopyltrimethoxysilan und 68 g Methyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gealtert.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 280 g IPA (Isopropylalkohol) zugegeben, gefolgt von einer weiteren Zugabe von 20 g Blenmor PE200. Dann wurden 3 g Ammoniumperchlorat, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g PA-57 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 15

310 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 278  $\gamma$ -Glycidoxypopyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 270 g IPA zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 8 g Blenmor PE200. Dann wurden 9 g Acetylaceton-Aluminiumsalz, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g PA-32 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 16

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der  $R^6$  eine Methylgruppe,  $R^7$   $\text{CH}_2\text{CH}_2$  und c 4 ist, durch Polypropylenglykolmonomethacrylat der Formel (C), in der  $R^6$  eine Methylgruppe,  $R^7$   $\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  und c 5 ist (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Blenmor PP1000 von Nippon Oil and Fats Co., Ltd.), ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 17

310 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 179 g  $\gamma$ -Glycidoxypopyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 280 g IPA zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 100 g Blenmor PE90. Dann wurden 9 g Acetylaceton-Aluminiumsalz, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g PA-32 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 18

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der  $R^6$  eine Methylgruppe,  $R^7$   $\text{CH}_2\text{CH}_2$  und c 4 ist, durch 4-Hydroxybutylacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (D), in der  $R^6$  ein Wasserstoffatom und b 4 ist (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung 4-HBA von Osaka Organic Chemical Ind. Ltd.), ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 19

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der  $R^6$  eine Methylgruppe,  $R^7$   $\text{CH}_2\text{CH}_2$  und c 4 ist, durch 4-Hydroxybutylvinylether der oben angegebenen allgemeinen Formel (E), in der d 0 und b 4 ist (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Lpicure HBVE von I.S.P., Japan), ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 20

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylengly-

kolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der R<sup>6</sup> eine Methylgruppe, R<sup>7</sup> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und c 4 ist, durch Ethylenglykolmonoallylether der oben angegebenen allgemeinen Formel (E), in der d 1 und b 2 ist (kommerziell erhältlich von Tokyo Chemical Ind. Co., Ltd.), ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 21

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der R<sup>6</sup> eine Methylgruppe, R<sup>7</sup> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und c 4 ist, durch allylierten Polyether der oben angegebenen allgemeinen Formel (F), in der d 1 und f 3 bis 4 ist (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Unix PKA-5001 von Nippon Oil and Fats Co., Ltd.), ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 22

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der R<sup>6</sup> eine Methylgruppe, R<sup>7</sup> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und c 4 ist, durch 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylat (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung NK Ester 702A von Shinnakamura Chem. Ind. Co., Ltd.) ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 23

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der R<sup>6</sup> eine Methylgruppe, R<sup>7</sup> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und c 4 ist, durch 2-Hydroxy-1,3-dimethacryloxypropan (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung NK Ester 701 von Shinnakamura Chem. Ind. Co., Ltd.), ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 24

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß das Polyethylenglykolmonomethacrylat der oben angegebenen allgemeinen Formel (C), in der R<sup>6</sup> eine Methylgruppe, R<sup>7</sup> CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und c 4 ist, durch Pentaerythrittriacyrat (kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Aronix M-305 von Toagosei Chem. Ind. Co., Ltd.), ersetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 25

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Mischung von Beispiel 1 auf eine Kunststofflinse aufgebracht wurde, die aus einem Urethanharz hergestellt ist und einen Brechungsindex von 1,594 besitzt (die Linse wurde erhalten durch thermische Polymerisierung von modifiziertem MR-6-Monomer, erhältlich von Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), und bei 120°C für 1 Stunde thermisch ausgehärtet wurde. Die resultierende Linse war im wesentlichen unauffällig in Bezug auf Interferenzstreifen. Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 26

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Mischung von Beispiel 1 auf eine Kunststofflinse aufgebracht wurde, die aus einem Methacrylharz hergestellt ist und einen Brechungsindex von 1,59 besitzt (die Linse wurde erhalten durch thermisches Polymerisieren von TS-26-Monomer, erhältlich von Tokuyama Co., Ltd.), und bei 120°C für 1 Stunde thermisch ausgehärtet wurde. Die resultierende Linse war im wesentlichen unauffällig in Bezug auf Interferenzstreifen. Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 27

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Mischung von Beispiel 1 auf eine Kunststofflinse aufgebracht wurde, die aus einem Polymer hergestellt ist, das erhalten wurde durch Urethanreaktion und radikalische Polymerisation in Kombination, und einen Brechungsindex von 1,59 besitzt (die Linse wurde erhalten durch thermisches Polymerisieren von ML-3-Monomer, erhältlich von Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc.), und bei 120°C für 1 Stunde thermisch ausgehärtet wurde, die resultierende Linse war im wesentlichen unauffällig in Bezug auf Interferenzstreifen. Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

#### Beispiel 28

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Mischung von Beispiel 1 auf eine Kunststofflinse, K-25, aufgebracht wurde. Die in erster Linie aus einem Triazinring hergestellt ist und einen Brechungsindex von 1,60 besitzt (erhältlich von Kureha Lentech Co. Ltd.), und bei 120°C für

1 Stunde thermisch ausgehärtet wurde. Die resultierende Linse war im wesentlichen unauffällig in bezug auf Interferenzstreifen. Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 29

433 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 184 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 210 g IPA zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 40 g Uniox PKA-5001. Dann wurden 3 g Acetylaceton-Aluminiumsalz, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g PA-57 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde auf eine Kunststofflinse aufgebracht, die aus einem Polyurethanharz hergestellt ist und einen Brechungsindex von 1,66 besitzt (die Linse wurde erhalten durch thermische Polymerisation eines MR-7-Monomers, erhältlich von Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), und wurde bei 120°C für 1 Stunde thermisch ausgehärtet. Der resultierende Film besaß einen Brechungsindex von 1,64 und der Interferenzstreifen der Linse war im wesentlichen unauffällig. Die Filmdicke betrug 1,5 bis 2,0  $\mu\text{m}$ . Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 30

468 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 135 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan und anschließend 37 g Phenyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden 188 g Ethanol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 40 g Blenmor PE-400. Dann wurden 15 g Acetope A1(MX), das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L-7001 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 29 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 31

208 Optolake 1130F-2(A-8) wurden ausgewogen und in einen Kolben gegeben, zu dem 120 g destilliertes Wasser unter Rühren zugegeben wurden. 223 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan und 80 g Methyltrimethoxysilan wurden nach und nach zur Mischung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde die Mischung für weitere 2 Stunden gerührt.

Während die gemischte Dispersion gerührt wurde, wurden danach 315 g Isopropylalkohol zugegeben, gefolgt von der weiteren Zugabe von 40 g Blenmor PE200. Dann wurden 3 g Ammoniumperchlorat, das als ein Härtungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L-7001 als ein Verlaufmittel zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 48 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde auf eine Kunststofflinse aufgebracht, die in erster Linie aus einem Diallylphthalat-Polymer besteht und einen Brechungsindex von 1,56 besitzt, und wurde bei 120°C für 1 Stunde thermisch ausgehärtet. Der resultierende Film war farblos und transparent in der Ansicht. Die Adhäsion betrug 100/100. Der ausgehärtete Film besaß einen Brechungsindex von 1,54 und der Interferenzstreifen der Linse war im wesentlichen unauffällig. Die Filmdicke betrug 1,7 bis 2,2  $\mu\text{m}$ . Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 32

Die allgemeine Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Mischung von Beispiel 1 auf eine Kunststofflinse, K-23, aufgebracht wurde, die in erster Linie aus einem Triazinring hergestellt ist und einen Brechungsindex von 1,56 besitzt (erhältlich von Kureha Lentech Co. Ltd.), und bei 120°C für 1 Stunde thermisch ausgehärtet wurde. Die resultierende Linse war im wesentlichen unauffällig in bezug auf Interferenzstreifen. Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

## Beispiel 33

Die Kunststofflinsen-Substrate, die in den Beispielen 1 bis 32 erhalten wurden, wurden jeweils einer Vakuumabscheidung unterzogen, um einen reflexionshemmenden Film, der aus vier Schichten aus  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  bestand, auf der Seite des Hartüberzugsfilms zu bilden. Die optischen Dicken der reflexionshemmenden Schichten, die gebildet wurden, waren etwa  $\lambda/12$ ,  $\lambda/12$ ,  $\lambda/2$  bzw.  $\lambda/4$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge von Licht von 520 nm ist. Die Bewertungsergebnisse für die resultierende Linse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 1

275 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan wurden abgewogen und in einen Kolben gegeben. Während die Temperatur der Flüssigkeit unter Rühren bei 10°C oder darunter gehalten wurde, wurden nach und nach 63 g 0,01 N wäßrige Salzsäurelösung zugegeben, wodurch die Hydrolyse von  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan ermöglicht wurde. Anschließend wurden 298 g Methanol zur Lösung zugegeben, gefolgt von weiterem Rühren für 1 Stunde. 350 g Optolake 1130F-2(A-8) wurden zur Lösung zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde das Rühren für 1 weitere Stunde fortgesetzt. Überdies wurden 3 g Ammoniumperchlorat, das als ein Härungskatalysator verwendet wurde, und 0,4 g L-7001 als ein Verlaufmittel zur Mischung zugegeben und für 1 Stunde gerührt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde zur Bewertung in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Die allgemeine Vorgehensweise von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, unter Verwendung eines Sols aus einem Mischmetalloxid, das aus  $\text{TiO}_2$   $\text{CeO}_2$ — $\text{SiO}_2$  bestand, anstelle des Sols des Mischmetalloxid von Vergleichsbeispiel 1, das aus  $\text{TiO}_2$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  bestand. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3

Die allgemeine Vorgehensweise von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, unter Verwendung eines Sols eines Metalloxids, das aus  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  bestand anstelle des Sols des Mischmetalloxids von Vergleichsbeispiel 1, das aus  $\text{TiO}_2$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  bestand. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 4

300 g kolloidales Siliciumdioxid (ein wäßriges Dispersionssol mit einem Feststoffgehalt von 30%, kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Snowtex O-40 von Nissan Chemical Industries, Ltd.) wurden abgewogen und in einen Kolben gegeben. Während des Abkühlens unter Rühren wurden 204 g  $\gamma$ -Glycidoxypolytrimethoxysilan nach und nach zum Sol zugegeben. Nach Abschluß der Zugabe wurde das Rühren für eine weitere Stunde fortgesetzt. Während des Rührens wurde die Kühlung zu dem Zeitpunkt abgebrochen, als die Temperatur der Mischung nicht mehr anstieg.

Während die Mischung gerührt wurde, wurden danach 451 g Isopropanol zugegeben, gefolgt von einer weiteren Zugabe von 38 g PE90. Überdies wurden 1,5 g Ammoniumperchlorat und 0,4 g L-7001, das als ein Verlaufmittel verwendet wurde, zur Mischung zugegeben, gefolgt von Rühren für 1 Stunde. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gealtert.

Die Mischung wurde in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die Beschichtungszusammensetzungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden in der folgenden Art und Weise aufgebracht.

- (1) Ein Linsensubstrat wurde in eine 8%ige wäßrige NaOH-Lösung für 30 Minuten eingetaucht, ausreichend mit Wasser gespült und getrocknet.
- (2) Das Substrat wurde in die entsprechende Beschichtungszusammensetzung mit einer Höchstgeschwindigkeit von 15 cm/Minute getaucht.
- (3) Das beschichtete Substrat wurde bei Raumtemperatur für etwa 5 Minuten getrocknet und bei 120°C für eine Stunde thermisch ausgehärtet.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Filme wurden gemäß den folgenden Verfahren getestet.

(1) Gitterschnitt-Test (beschrieben in JIS K.5400)

(2) Stahlwolle-Test

Stahlwolle #0000 wurde verwendet, mit der jeder Film unter einer Belastung von 1 kg Gewicht gerieben wurde, um das Ausmaß des Zerkratzens gemäß den folgenden Standards zu bewerten.

- 5: überhaupt nicht zerkratzt,
- 4: geringfügig zerkratzt,
- 3: mittelmäßig zerkratzt,
- 2: beträchtlich zerkratzt,
- 1: bis auf das Substrat zerkratzt

(3) Einfärbbarkeit

BIP Gray, kommerziell vertrieben von Brain Powder Inc. aus den U.S.A., wurde mit destilliertem Wasser auf

9% verdünnt und auf 90°C erhitzt. Die Linsen, auf die die entsprechenden Beschichtungszusammensetzungen aufgebracht worden waren, wurden jeweils in die wäßrige Lösung für 5 Minuten eingetaucht, gefolgt vom Herausnehmen der Linsen und Abspülen mit Wasser. Die so eingefärbten Linsen wurden einer Messung der Gesamtdurchlässigkeit unterzogen, um die Einfärbbarkeiten miteinander zu vergleichen.

5

#### (4) Interferenzstreifen

Eine einfarbige Lampe, UNILAMP, von Midwest Scientific Co. aus den U.S.A., wurde verwendet, um Interferenzstreifen der beschichteten Linsen visuell zu beobachten.

10

#### (5) Beschleunigter Verwitterungstest

Die Witterungsbeständigkeit beschichteter Linsen wurde mit einem Wetterechtheitsprüfgerät Xenon Arc bewertet. Zusätzlich wurde dieser Test bei einer Schwarztafel-Temperatur von  $68^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$  und bei einem Wassersprühzyklus von 16 Minuten/2 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse des Gitterschnitt-Testes und das Aussehen nach Exposition der Linsen für 248 Stunden sind in Tabelle 2 dargestellt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Ergebnisse der Bewertung von Hartüberzugslinsen

						5
Aussehen Adhäsion SW-Härte Einfärbbarkeit Interferenz-						
streifen						10
Beispiel						
1	gut	100/100	4	32%	keine	15
2	gut	100/100	4	35	keine	
3	gut	100/100	4	40	keine	
4	gut	100/100	4	41	keine	20
5	gut	100/100	4	36	keine	
6	gut	100/100	4	11	in gering-	25
					em Maße	
					beobachtet	
7	gut	100/100	4	26	keine	30
8	gut	100/100	4	34	keine	
9	gut	100/100	5	60	in gering-	35
					em Maße	
					beobachtet	
10	gut	100/100	4	31	keine	40
11	gut	100/100	4	50	keine	
12	gut	100/100	4	40	keine	
13	gut	100/100	3	28	keine	45
14	gut	100/100	4	32	keine	
15	gut	100/100	5	62	keine	
16	gut	100/100	4	30	keine	50
17	gut	100/100	4	25	keine	
18	gut	100/100	4	48	keine	55
19	gut	100/100	4	28	keine	
20	gut	100/100	4	45	keine	
21	gut	100/100	4	30	keine	60
22	gut	100/100	4	40	keine	

65

---

	Aussehen	Adhäsion	SW-Härte	Einfärbbarkeit	Interferenz- streifen
--	----------	----------	----------	----------------	--------------------------

---

5

	23	gut	100/100	4	41	keine
10	24	gut	100/100	4	41	keine
	25	gut	100/100	4	36	keine
	26	gut	100/100	4	38	keine
15	27	gut	100/100	4	40	keine
	28	gut	100/100	4	41	keine
20	29	gut	100/100	4	33	keine
	30	gut	100/100	4	34	keine
	31	gut	100/100	4	39	keine
25	32	gut	100/100	4	42	keine

---

Vergleichs-  
beispiel

30

	1	gut	100/100	4	89%	keine
35	2	gut	100/100	4	89	keine
	3	gut	100/100	4	89	keine
	4	gut	100/100	4	32	ja

---

40

45

50

55

60

65



Tabelle 2

Ergebnisse der Bewertung von Linsen mit reflexionshemmenden Film

Verhalten am Anfang				Nach Witterungsbeständig- keitstest	
Aussehen	Adhäsion	SW-Härte	Aussehen	Adhäsion	
Beispiel					
1	gut	100/100	5	gut	100/100
2	gut	100/100	5	gut	100/100
3	gut	100/100	5	gut	100/100
4	gut	100/100	5	gut	100/100
5	gut	100/100	5	gut	100/100
6	gut	100/100	5	gut	100/100
7	gut	100/100	5	gut	100/100
8	gut	100/100	5	gut	100/100
9	gut	100/100	5	gut	100/100
10	gut	100/100	5	gut	100/100
11	gut	100/100	5	gut	100/100
12	gut	100/100	5	gut	100/100
13	gut	100/100	5	gut	100/100
14	gut	100/100	5	gut	100/100
15	gut	100/100	5	gut	100/100
16	gut	100/100	5	gut	100/100
17	gut	100/100	5	gut	100/100
18	gut	100/100	5	gut	100/100
19	gut	100/100	5	gut	100/100
20	gut	100/100	5	gut	100/100
21	gut	100/100	5	gut	100/100

60

65

	Verhalten am Anfang			Nach Witterungsbeständig- keitstest	
	Aussehen	Adhäsion	SW-Härte	Aussehen	Adhäsion
22	gut	100/100	5	gut	100/100
23	gut	100/100	5	gut	100/100
24	gut	100/100	5	gut	100/100
25	gut	100/100	5	gut	100/100
26	gut	100/100	5	gut	100/100
27	gut	100/100	5	gut	100/100
28	gut	100/100	5	gut	100/100
29	gut	100/100	5	gut	100/100
30	gut	100/100	5	gut	100/100
31	gut	100/100	5	gut	100/100
32	gut	100/100	5	gut	100/100

Wie aus den Ergebnissen der Tabellen 1 und 2 deutlich wird, ist es nahezu unmöglich, die Beschichtungszusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 3, in denen der dritte Bestandteil, der in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, überhaupt nicht enthalten ist, nach dem Aushärten einzufärben. Im Fall von Vergleichsbeispiel 4 ist die resultierende Hartüberzugsschicht niedrig im Brechungsindex und zeigt Interferenzstreifen. Auf der anderen Seite sind die Filme, die aus den Beschichtungszusammensetzungen der Erfindung erhalten wurden, frei von jeglichen Interferenzstreifen und können dunkel eingefärbt werden.

#### Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung, die ein ausgehärtetes Produkt mit einem hohen Brechungsindex liefern kann, welche umfaßt:

(1) Feinteilchen aus wenigstens einem Oxid, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Siliciumdioxid, Eisenoxid, Titanoxid, Ceriumoxid, Zirkoniumoxid, Antimonoxid, Zinkoxid und Zinnoxid und Mischoxiden davon besteht;

(2) eine Epoxygruppen-enthaltende Siliciumverbindung oder ein partielles Hydrolysat davon;

(3) eine organische Verbindung, die eine OH-Gruppe oder SH-Gruppe im Molekül aufweist und in ihrer Hauptkette wenigstens eine Bindungseinheit enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-S-$  und  $-CS-S-$  besteht, zusammen mit wenigstens einer ungesättigten Gruppe, wobei die organische Verbindung in Wasser oder einem niederen Alkohol mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen löslich ist; und

(4) einen Härtungskatalysator für besagte Epoxygruppen-enthaltende Siliciumverbindung;

wobei besagte Zusammensetzung von 10 bis 70 Gew.-% an besagten Feinteilchen, von 5 bis 90 Gew.-% an besagter Epoxygruppen-enthaltender Siliciumverbindung und 1 bis 45 Gew.-% an besagter organischer Verbindung umfaßt, jeweils bezogen auf die Gesamtfeststoffe in besagter Zusammensetzung.

2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid aus Titanoxid, Eisenoxid und Siliciumdioxid besteht.

3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanoxid, Eisenoxid und Siliciumdioxid ein Gewichtsverhältnis von  $Fe_2O_3$  und  $TiO_2$  von 0,005 bis 1,0 : 1 und ein Gewichtsverhältnis von  $SiO_2$  und ( $Fe_2O_3$  und  $TiO_2$ ) von 0,001 bis 1,0 : 1 aufweist, wobei das Titanoxid als  $TiO_2$ , das Eisenoxid als  $Fe_2O_3$  und das Siliciumdioxid als  $SiO_2$  berechnet werden.

4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid aus Titanoxid, Ceriumoxid und Siliciumdioxid besteht.

5. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanoxid, Ceriumoxid und Siliciumdioxid ein Gewichtsverhältnis von  $Ce_2O_3$  und  $TiO_2$  von 0,1 bis 1,0 : 1 und ein Gewichtsverhältnis von  $SiO_2$  und ( $Ce_2O_3$  und  $TiO_2$ ) von 0,05 bis 0,5 : 1 aufweist, wobei das Titanoxid als  $TiO_2$ , das

Ceriumoxid als  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und das Siliziumdioxid als  $\text{SiO}_2$  berechnet werden.

6. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinteilchen eine mittlere Größe von 1 bis 100 nm aufweisen.

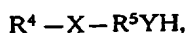
7. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinteilchen mit einer siliciumorganischen Verbindung oberflächenmodifiziert sind.

8. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxygruppen-enthaltende Siliciumverbindung oder ihr partielles Hydrolysat die folgende allgemeine Formel besitzt:



worin  $\text{R}^1$  ein Epoxygruppen-enthaltende Gruppe mit von 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt,  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine halogenierte Alkylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und halogenierte Arylgruppe darstellt,  $\text{R}^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, eine Acylgruppe oder eine Alkylacylgruppe mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt, und  $a$  den Wert 0, 1 oder 2 annimmt.

9. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung die folgende allgemeine Formel besitzt



worin  $\text{R}^4$  eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit wenigstens einer ungesättigten Gruppe darstellt, die ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom enthalten kann,  $\text{R}^5$  eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen darstellt, die ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom enthalten kann,  $\text{X} - \text{O} -$ ,  $-\text{CO} - \text{O} -$ ,  $-\text{S} -$ ,  $-\text{CO} - \text{S} -$  und  $-\text{CS} - \text{S} -$  darstellt und  $\text{Y}$  ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom darstellt.

10. Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtfeststoffe in der Zusammensetzung, einer siliciumorganischen Verbindung oder ihres partiellen Hydrolyсата, der folgenden allgemeinen Formel umfaßt



worin  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine halogenierte Alkylgruppe mit von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und eine halogenierte Arylgruppe darstellt,  $\text{R}^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, eine Acylgruppe oder eine Alkylacylgruppe jeweils, mit von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, darstellt  $\text{R}^6$  eine Alkylgruppe oder halogenierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe oder halogenierte Arylgruppe mit von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Methacryloxyalkylgruppe mit von 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Ureidoalkylengruppe, aromatische Ureidoalkylengruppe, halogenierte aromatische Alkylengruppe oder Mercaptoalkylengruppe, jeweils mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, darstellt,  $a$  den Wert 0, 1 oder 2 annimmt und  $h$  den Wert 0, 1, 2 oder 3 annimmt.

11. Beschichteter Gegenstand, der ein optisch transparentes Substrat mit einem Brechungsindex von nicht weniger als 1,50 und einen ausgehärteten Film, der auf besagtem Substrat und aus der Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche ausgebildet ist, umfaßt.

12. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er außerdem einen reflexionshemmenden Film umfaßt, der auf dem ausgehärteten Film ausgebildet und aus einer anorganischen Verbindung hergestellt ist.

13. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Kunststofflinse mit einem Brechungsindex von nicht weniger als 1,50 ist und die Feinteilchen der Zusammensetzung ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus Mischmetalloxiden aus Titanoxid-Eisenoxid-Siliziumdioxid und Titanoxid-Ceriumoxid-Siliziumdioxid bestehen.

14. Beschichteter Gegenstand nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß er außerdem einen reflexionshemmenden Film umfaßt, der auf dem ausgehärteten Film ausgebildet und aus einer anorganischen Verbindung hergestellt ist.

- Leerseite -